

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520061152011

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

Cu 微结构制备和 ZnO 纳米棒及 Au 纳米粒子的图案化自组装

**Fabrication of Cu microstructures and Self-Assembly of
ZnO nanorods and Au nanoparticles Patterns**

庄 金 亮

指导教师姓名: 汤 傲 副教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩日期: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 6 月

Fabrication of Cu Microstructures and Self-Assembly of ZnO nanorods and Au nanoparticles Patterns

A Dissertation Submitted for the Degree of Master of Science

By

Jin-Liang Zhang

Supervised by

Associate. Prof. Jing Tang

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要.....	I
Abstract.....	IV
第一章 绪论.....	1
§ 1.1 金属膜微加工.....	1
§ 1.1.1 纳米切片技术(nanoskiving).....	2
§ 1.1.2 琼脂糖凝胶湿印章的反应-扩散(Reaction-Diffusion)技术.....	3
§ 1.2 纳米材料可控自组装.....	5
§ 1.2.1 直接自组装法.....	5
§ 1.2.2 选择性生长组装法.....	14
§ 1.3 本论文的研究目的、设想和内容.....	19
第二章 实验.....	33
§ 2.1 实验试剂和材料.....	33
§ 2.1.1 实验所用化学试剂.....	33
§ 2.1.2 基底材料.....	34
§ 2.2 实验步骤.....	35
§ 2.2.1 图案化琼脂糖凝胶模板的制备.....	35
§ 2.2.2 n-Si(111):H 表面电化学沉积铜微结构.....	35
§ 2.2.3 在图案化的 Au/ITO 基底合成 ZnO 纳米棒阵列.....	36
§ 2.2.4 图案化金纳米粒子自组装.....	36
§ 2.3 仪器和实验方法.....	37
§ 2.3.1 电化学实验.....	37
§ 2.3.2 表征方法.....	37
第三章 n-Si(111)表面铜微结构的制备.....	42
§ 3.1 前言.....	42
§ 3.2 不同镀液体系下的电化学沉积行为讨论及合适体系、电位的选择.....	43
§ 3.2.1 不同镀液体系下的电化学沉积行为讨论.....	44
§ 3.2.2 合适体系中电位的选择.....	46
§ 3.3 E-WETS 沉积铜微结构的分辨率及影响因素.....	49

§ 3.4 沉积的铜膜微结构的厚度与沉积时间的关系及理论讨论	51
§ 3.5 影响沉积铜微结构完整性的因素	56
§ 3.6 本章小结	58
第四章 溶液相法合成图案化 ZnO 纳米棒阵列	65
§ 4.1 前言	65
§ 4.2 图案化的 Au/ITO 基底的电化学加工	67
§ 4.3 ZnO 纳米棒在图案化的 Au/ITO 基底的选择性生长	70
§ 4.4 ZnO 纳米棒在图案化的 Au/ITO 基底选择性生长原因	73
§ 4.4.1 表面自由能	73
§ 4.4.2 基底形貌及粗糙度	74
§ 4.4.3 化学活性	76
§ 4.5 ZnO 纳米棒浓度调节的选择性生长及理论模型	78
§ 4.5.1 浓度调节的选择性生长	78
§ 4.5.2 浓度调节的选择性生长的理论模型	80
§ 4.6 电化学辅助的 ZnO 纳米棒选择性生长	83
§ 4.7 基底材料组成对 ZnO 纳米棒选择性生长的影响	86
§ 4.7.1 图案化的 Au/Si 的电化学加工	87
§ 4.7.2 ZnO 纳米棒在图案化的 Au/Si 基底的选择性生长	88
§ 4.8 ZnO 纳米棒阵列的性质	91
§ 4.8.1 ZnO 纳米棒的光致发光谱(PL)	91
§ 4.8.2 ZnO 纳米棒的场发射谱(FE)	92
§ 4.9 本章小结	93
第五章 Au 纳米粒子边缘密度增强自组装	103
§ 5.1 前言	103
§ 5.2 线条状 Au 纳米粒子图案的自组装	104
§ 5.2.1 线条中间区域 Au 纳米粒子图案的自组装	104
§ 5.2.2 线条末端区域金纳米粒子图案的自组装	106
§ 5.3 密度增强机理的研究	107
§ 5.3.1 溶液体系的影响	107

§ 5.3.2 表面技术分析	108
§ 5.4 Au 纳米粒子边缘密度增强自组装理论模型	113
§ 5.5 Au 纳米粒子自组装的密度调控	117
§ 5.5.1 浸泡 Au 溶胶对组装密度的影响	117
§ 5.5.2 与 HNO_2 接触反应时间对组装密度的影响	118
§ 5.6 溶液相反应体系与琼脂糖凝胶模板体系的差异	119
§ 5.6.1 溶液相处理 NH_2 -ITO 表面对 Au 纳米自组装的影响	119
§ 5.6.2 HNO_2 溶液浓度对 NH_2 -ITO 作用的影响	121
§ 5.7 Au 纳米粒子在生长 ZnO 纳米棒阵列的应用	122
§ 5.8 本章小结	124
第六章 展望	132
§ 6.1 琼脂糖凝胶模板的应用扩展	132
§ 6.2 本论文三项工作的扩展	133
§ 6.2.1 n-Si(111)上铜微结构的制备的扩展	133
§ 6.2.2 溶液相法合成图案化 ZnO 纳米棒阵列扩展	133
§ 6.2.3 Au 纳米粒子边缘密度增强自组装的应用	134
作者攻读硕士学位期间发表的论文	137
致谢	139

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	IV
Chapter 1 Introduction	1
§ 1.1 Microfabrication of Metal Films	1
§ 1.1.1 Nanoskiving.....	2
§ 1.1.2 Reaction-Diffusion basing agarose gel stamp.....	3
§ 1.2 Controllable Self-Assembly of Nanomaterials	5
§ 1.2.1 Directly self-assemble method.....	5
§ 1.2.2 Selectively growth assemble method.....	14
§ 1.3 Objective of this thesis	19
Chapter 2 Experimental	33
§ 2.1 Reagents and Materials	33
§ 2.1.1 Reagents.....	33
§ 2.1.2 Substrates.....	34
§ 2.2 Details of Experiments	35
§ 2.2.1 Fabrication of micropatterned agarose gel stamp.....	35
§ 2.2.2 Electrochemical deposition of Cu micro structures on n-Si(111):H surface.....	35
§ 2.2.3 Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod patterns on Au micropatterned ITO surface.....	36
§ 2.2.4 Self-assembly of micro patterned Au nanoparticles array.....	36
§ 2.3 Instruments and Characterizations	37
§ 2.3.1 Electrochemical experiments.....	37
§ 2.3.2 Characterizaitons.....	37
Chapter 3 Cu micropatterning on n-Si (111) by Selective Electrochemical Deposition Using an Agarose Stamp	42
§ 3.1 Introduction	42
§ 3.2 Study of Composition of Electrolyte and Optimization of Electrolyte	

and Electrochemical deposition Potential	43
§ 3.2.1 Discussion of electrochemical deposition behaviors in different electrolytes.....	44
§ 3.2.2 Optimization of electrochemical deposition potential.....	46
§ 3.3 Resolution and Influence of Cu Microstructures Fabricated by E-WETS	49
§ 3.4 Relationship Between the Thickness of Cu Film and Electrodeposited Time, and discussion of Cu²⁺ diffusion model	51
§ 3.5 Influence of Integrity of Cu Microstructures	56
§ 3.6 Conclusion	58
 Chapter 4 Hydrothermal synthesis of ZnO nanorod Patterns on Au Micropatterned ITO Surface	65
§ 4.1 Introduction.....	65
§ 4.2 Fabrication of Au Micropatterned ITO Substrate by E-WETS	67
§ 4.3 Selective Growth of ZnO nanorods on Au Micropatterned ITO Substrate.....	70
§ 4.4 Nucleation Process of ZnO nanorods on Au Micropatterned ITO Surface.....	73
§ 4.4.1 Surface free energy	73
§ 4.4.2 Morphology and roughness of substrate.....	74
§ 4.4.3 Chemical activity.....	76
§ 4.5 Model of ZnO nanorods Concentration-Dependent Selective Growth..	78
§ 4.5.1 Concentration-dependent selective growth.....	78
§ 4.5.2 Model of ZnO nanorods concentration-dependent selective growth..	80
§ 4.6 Electrochemistry Assisted ZnO nanorods Selective Growth	83
§ 4.7 Influence of Composition of Micropatterned Substrate for ZnO nanorods Selective Growth	86
§ 4.7.1 Fabrication of Au micropatterned Si substrate by E-WETS	87
§ 4.7.2 Selective growth of ZnO nanorods on Au micropatterned Si substrate	

.....	88
§ 4.8 Properties ZnO nanorods Array	91
§ 4.8.1 Photoluminescence of ZnO nanorods array	91
§ 4.8.2 Field Emission of ZnO nanorods array	92
§ 4.9 Conclusion	93
Chapter 5 Edge Density Enhancement of Au nanoparticles	
Self-Assemble on Chemical Functionalized ITO Surface	103
§ 5.1 Introduction	103
§ 5.2 Self-Assembly of Au nanoparticles on HNO₂ Modified NH₂-ITO	
Surface with Line Structure Agarose Stamp	104
§ 5.2.1 Self-assembly of Au nanoparticles on inner region of HNO ₂ modified	
zone	104
§ 5.2.2 Self-assembly of Au nanoparticles on end region of HNO ₂ modified	
zone	106
§ 5.3 Mechanism of Au nanoparticles Density Enhancement	107
§ 5.3.1 Influence of composition of solution	107
§ 5.3.2 Surface analyzed technology	108
§ 5.4 Model of Au nanoparticles Density Enhanced Self-Assembly	113
§ 5.5 Density Controllable Self-Assembly of Au nanoparticles	117
§ 5.5.1 Influence of immersed time in Au colloids	117
§ 5.5.2 Influence of contacted time with HNO ₂	118
§ 5.6 Difference Between Agarose Gel Stamp System and Solution System	119
§ 5.6.1 Au nanoparticles self-assemble on HNO ₂ solution modified	
NH ₂ -ITO surface in solution system	119
§ 5.6.2 Influence of concentration of HNO ₂	121
§ 5.7 Application of Self-Assembled Au nanoparticles Array for ZnO	
nanorods Growth	122
§ 5.8 Conclusion	124
Chapter 6 Outlook	132

§ 6.1 Extended Application of Agarose Gel Stamp	132
§ 6.2 Outlook of Main Work in this Thesis	133
§ 6.2.1 Outlook of fabrication of Cu microstructures on n-Si(111).....	133
§ 6.2.2 Outlook of thermal fabrication of ZnO nanorods array.....	133
§ 6.2.3 Application of edge density enhancement of Au nanoparticles self-assembly.....	134
Publications List during M.D. Study	137
Acknowledgements.....	139

摘要

微/纳米技术是实现微/纳米功能器件的基础,制备位置精确可控的微/纳米结构是微/纳米技术的重要内容。发展工艺简单、成本低廉、可大面积批量制备微/纳米结构的加工方法是微/纳米技术的研究热点。纳米材料由于其独特的化学和物理性质,在微/纳米技术领域一直是研究的焦点。纳米材料的物理化学性质不仅依赖于尺寸的大小,而且取决于形态和空间排布,因此,如何在纳米尺度实现位置及结构精确可控的纳米材料自组装是实现纳米材料器件应用中最重要也是最有挑战性的部分。

本论文基于电化学湿印章技术(Electrochemical Wet Stamping, E-WETS)及琼脂糖凝胶湿印章的反应-扩散(Reaction-Diffusion)技术的基础上,以琼脂糖凝胶模板为媒介,对金属膜微结构制备及纳米材料(纳米粒子、纳米棒)的自下而上(bottom-up)图案化自组装进行了研究。

本论文共分为五章,前言介绍了微系统中半导体工业的金属膜微加工技术以及纳米技术中的可控自组装技术,详细介绍了目前制备金属膜微结构的无掩模可大面积复制技术,并对局限性进行分析。鉴于纳米材料的优异性质,以本论文中涉及到的 ZnO 纳米棒和 Au 纳米粒子为例,重点介绍了纳米材料的可控自组装技术,而后提出本论文的主要设想和工作思路。第二章介绍了论文实验中涉及的实验技术和表征手段。特别是水蒸汽凝结法的使用,以直观的方式说明了反应前后样品表面官能团的变化,结果可与 XPS 等其他表面技术互相对应,且该方法是一种样品表面无损伤表征方法。第三章介绍把琼脂糖模板与电化学沉积技术相结合,直接在 n 型硅表面利用电沉积方法制备 Cu 的微结构的新方法,该方法制备的铜微结构的复制分辨率达到 0.6 μ m。第四章和第五章分别介绍 ZnO 纳米棒和 Au 纳米粒子的图案化自组装,并且通过理论模型的搭建,分析了图案化自组装中出现的特殊现象,如 ZnO 纳米棒的浓度关联选择性生长, Au 纳米粒子边缘密度增强自组装。第六章提出本论文的工作的展望。主要研究内容和取得的成果如下三点:

1. 把图案化的琼脂糖凝胶模板与电化学沉积技术相结合,提出在硅表面直接制备铜微结构的方法。通过对镀液体系、沉积电位的优化,发现 0.5 M CuSO₄ + 0.5 M H₂SO₄ + 添加剂的镀液体系在沉积电位为-0.4 V(vs. SCE)条件下,在硅

表面沉积得到的铜微结构质量最好，其复制分辨率高达-0.6%，表面光亮平整，厚度可通过沉积时间控制且与时间成线性关系。通过对 Cu^{2+} 在琼脂糖内的扩散行为的研究，表明铜微结构厚度匀速生长是由于 Cu^{2+} 的匀速扩散所致。

2. 利用 ZnO 在不同材料基底表面的成核能力不同，提出一种无需利用任何的预组装化学官能团或者使用 ZnO 薄膜作为种子层，即可直接在图案化的 Au/ITO 及 Au/Si 基底上生长取向优异的 ZnO 纳米棒阵列的新方法。对 ZnO-NRs 阵列的性质进行了初步研究表明其具有较好的场发射性能，其开启电场为 $6.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ ，场增强因子为 1027。

ZnO 在基底异相成核速度与固体表面的表面自由能、基底形貌和粗糙度等因素有关，通过 WCA 和 AFM 的表征，发现 ZnO 在低表面自由能，均匀颗粒状的基底上较溶液成核，且成核密度高，具体到论文中采用的三种基底(Au, ITO, Si)的成核速度大小顺序为 $\text{Au} > \text{ITO} > \text{Si}$ ，该成核速度差异是构建 ZnO-NRs 的图案化阵列的基础。相同浓度的前驱物种浓度，在 Au 上生长的 ZnO 纳米棒直径较小(80-100 nm)，密度最高，沿基底垂直生长取向非常好；当基底为 ITO 时，生长的 ZnO 纳米棒直径较大(200~400 nm)，但是沿 ITO 基底垂直生长的取向较差，密度低；当基底为 Si 时，生长的 ZnO 纳米棒不仅密度低，取向差，ZnO 纳米棒的形貌也不一致。即 ZnO 在三种表面的成核速度大小为 $\text{Au} > \text{ITO} > \text{Si}$ 。

通过前驱物种慢速成核区的浓度分布建立 ZnO 在不同材料基底表面的选择性生长的模型，发现 ZnO 纳米棒阵列选择性生长可以通过反应物种浓度，基底图案阵列的尺寸及沉积电位进行调节。当基底为图案化的 Au/ITO 时，ZnO 在异相成核过程中，优先在快速成核区 Au 上成核，之后由于前驱物种的扩散作用，在合适前驱物种浓度下，慢速成核区 ITO 的成核被完全抑制，最终获得 ZnO 纳米棒阵列的选择性生长。由于 ZnO 在 Au 和 ITO 的成核速度差异较小，因此，ZnO 纳米棒的选择性可通过调整前驱物种浓度而出现三种生长方式，即完全选择性生长、部分选择性生长和无选择性生长。当基底为图案化的 Au/Si 时，由于 ZnO 在 Au 和 Si 的成核速度差异很大，即使在高浓度下(文中为 100 mM)，前驱物种的扩散作用很小时，但由于 ZnO 在 Si 上的成核密度依然非常低，因此，ZnO 纳米棒的选择性生长对浓度的变化不再敏感。即 ZnO 纳米棒在图案化的 Au/Si 上表现为完全选择性生长。但此时前驱物种的浓度可调节 ZnO 纳米棒阵列的密

度。当电位负移至-0.7V 时, ZnO 纳米棒的选择性生长消失。

利用电化学沉积生长 ZnO 纳米棒时, 由于电化学能够提高前驱物种的浓度和 ZnO 在基底的成核密度及生长速度, 因此通过控制合适的沉积电位, 可对 ZnO 纳米棒的选择性生长进行调节。如化学法下可获得 ZnO 纳米棒的选择性生长的体系条件, 当只施加电位至-0.7 V(vs. SCE)时, ZnO 纳米棒的选择性生长消失。另外, 在低浓度混合溶液中(如 25 mM)时化学沉积无法获得选择性生长, 施加电位-0.55 V(vs. SCE)时, 则可以获得由 ZnO 纳米棒阵列组成的图案。

3. 运用化学湿印章技术对组装氨基硅烷的 ITO 表面选择性化学衍生, 利用琼脂糖中存储的 HNO_2 对- NH_2 化的表面化学衍生后, 发现金纳米粒子在衍生后的表面的组装密度增大。当琼脂糖凝胶模板表面具有微长方柱结构时, 其表现出边缘密度增强的自组装效应。

存储 0.2 M 的 HNO_2 琼脂糖凝胶模板与 NH_2 -ITO 发生接触反应后, 新的表面组装 Au 纳米粒子的密度增大, 且增强的密度与接触时间在 20 分钟内成线性关系, 最高密度可达到 $900 \text{ particles}/\mu\text{m}^2$ 左右。密度增强的化学原因还有待进一步研究, XPS 谱表明经过 HNO_2 衍生的- NH_2 基团发生了改变, 水蒸汽凝结法能够直观的反映出该变化, 但衍生后的产物目前还无法确定。

长方柱琼脂糖凝胶模板内存储的溶液可视为“琼脂糖液滴”, 利用“长半圆水柱蒸发模型”解释了出现 Au 纳米粒子边缘密度增强自组装的物理原因。该模型适合与对于长宽比大(1000:1)且宽度较小(小于 $50\mu\text{m}$)的琼脂糖凝胶模板内的溶液扩散行为。

关键词: 琼脂糖凝胶模板; 自组装; 电沉积; ZnO 纳米棒; Au 纳米粒子;

Abstract

The fabrication of micro/nanostructures places an important role in the micro/nanotechnology, which is the basis of the application of micro/nanodevice. To develop a simple method to fabricate micro/nanostructures in a low cost and large scale has attracted extensive interest. Nanomaterials are the focus of much attention due to their astonishing physicochemical properties and numerous potential applications in micro/nanotechnology. The properties of nanomaterials are dependent on not only the size, but also the structure and their arrangement. Thus, the most important and challenging part for the application of nanomaterials to the devices is how to organize them with precise control of their position and structure

In this thesis, the “bottom to up” approaches to fabricate metal microstructures and to fabricate patterns of nanomaterials have been investigated by Electrochemical Wet Stamping Technique (E-WETS) and Reaction-Diffusion technique using the agarose gel as a stamp.

The thesis is divided into five chapters and organized as follows: Chap. 1 introduces the fabrication of metal microstructures in industry and the controllable self assembling technique in industry. The cases of synthesis of ZnO nanorods and self assembly of Au nanoparticles are taken for examples. Chap. 2 introduces the experimental instruments and the details. The Water-Vapor Condensation method is introduced to characterize the ITO substrate modified with amino groups and the results is related those results from the measurement of XPS. Chap. 3 addresses the new method to directly fabricate Cu microstructures with a high resolution of 0.6% on n-Si (111) using E-WETS technique. Chap. 4 and Chap. 5 focus on the hydrothermal synthesis of ZnO nanorods and self assembly of Au nanoparticles, respectively. The selective growth of ZnO nanorods on Au micropatterned substrate is dependent on the concentration of HMT and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. The self assembly of Au nanoparticles shows an edge-enhanced density on the border of chemically modified and unmodified NH_2 -ITO substrate. Chap. 6 introduces the outlook of the agarose gel stamp and self-assembly nanomaterials. The main research contents and achievements are listed

as follows:

1. Cu microstructures were selectively deposited on n-Si (111) by combining micropatterned agarose gel stamp with electrochemical deposition. A high replication resolution (0.6%), Very smooth Cu microstructures were achieved and the thickness was adjusted by optimizing the component of electrolyte and the electrodeposition potential. The investigation of Cu^{2+} diffusion in micropatterned agarose gel indicates that the uniform growth rate of copper thickness, which was attributed to the constant diffusion rate of Cu^{2+} .

2. Based on different nucleation rates of ZnO on Au, ITO and Si surface in the hydrothermal process, ZnO nanorods pattern has been fabricated on a Au micropatterned substrate without using SAMs or ZnO seed layer. The nanorod patterns were characterized by XRD and PL. The investigation of the field emission properties of the array of ZnO nanorods also shows a good field enhancement behavior. The turn-on field and β value was measured 6.0 V/ μm and 1027.

The nucleation rate was governed by surface-free energy, morphology and roughness of the substrate. The contact angle measurement was carried out on the bare ITO surface and sputtering Au film respectively to determine surface energy and indicate that ZnO preferred to nucleate on low-energy surface of Au surface rather than ITO. Surface roughness or the morphology of the Au patterned ITO substrate was also characterized by AFM. ITO surface has an irregular domain structure with ravine, while Au surface shows a regular grain structure which could provide more nuclei sites and promote the hetero-nucleation of ZnO nanorods from aqueous. SEM images show that ZnO nanorods with a smaller diameter (80~100 nm) grow on the Au film. The density of ZnO nanorodes on Au is much higher than those on bare ITO substrate with an average diameter of 200~400nm. Thus, we can conclude that the nucleation rate of ZnO follows the order as: $\text{Au} > \text{ITO} > \text{Si}$

Concentration profile of precursors on slow nucleation region was calculated to demonstrate the mode of selective growth of ZnO nanorods on Au micropatterned ITO substrate. It was found that the selectivity of ZnO nanorods growth on Au micropatterned ITO substrate can be delicately adjusted by simple variation of the

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库